

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<b>(51) 国際特許分類6</b> <b>B32B 27/36, B60J 1/00, 3/06</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO98/26929</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 1998年6月25日(25.06.98)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/04397  <b>(22) 国際出願日</b> 1997年12月2日(02.12.97)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/337007      1996年12月17日(17.12.96)      JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> ダイアホイルヘキスト株式会社 (DIAFOIL HOECHST COMPANY, LTD.)[JP/JP] 〒108 東京都港区芝四丁目二番三号 Tokyo, (JP) <b>(72) 発明者; および</b> <b>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</b> 遠藤一夫(ENDO, Kazuo)[JP/JP] 〒521-02 滋賀県坂田郡山東町井之口347番地 ダイアホイルヘキスト株式会社 中央研究所内 Shiga, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 岡田数彦(OKADA, Kazuhiko) 〒102 東京都千代田区九段南二丁目4番4号 ハリファックス九段ビル4階 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書
<b>(54)Title:    ORIENTED LAMINATED POLYESTER FILM TO BE PASTED ON AUTOMOBILE WINDOWPANES</b>  <b>(54)発明の名称</b> 自動車窓貼り用配向積層ポリエステルフィルム  <b>(57) Abstract</b> An oriented laminated polyester film to be pasted on automobile windowpanes which is constituted with the structure and the characteristic not less than three layers including a dye-containing intermediate layer, a ratio of a dye concentration CA in the outermost layer to that CB in the intermediate layer being not more than 0.5, a ratio of the sum DA of the thicknesses of the outermost layer to the thickness DZ of all the layers being 0.02-0.8, a thermal shrinkage factor SMD in the longitudinal direction of the film and a thermal shrinkage factor STD in the lateral direction of the film determined when the film is thermally treated for five minutes being 1.0-5.0 % and not more than 2.0 % respectively, an average coarseness Ra on center line of a film surface being 0.005-0.05 μm, a film haze H of all the layers being 5 %. In such a laminated film, the contamination thereof due to the dye during the manufacture of the film is minimized, the film having a high workability, which is displayed when the film is pasted on a curved windowpane of an automobile, and a high transparency.		

(57) 要約

3層以上から成り、染料入り中間層を有し、中間層中の染料濃度 (CB) に対する最外層中の染料濃度 (CA) の比が0.5以下、全層の厚さ (DZ) に対する最外層の厚さの和 (DA) の比が0.02~0.8、180℃で5分間熱処理時のフィルム縦方向の熱収縮率 (SMD) フィルム横方向の熱収縮率 (STD) がそれぞれ1.0~5.0%及び2.0%以下、フィルム表面の中心線平均粗さ (Ra) が0.005~0.05  $\mu\text{m}$ 、全層のフィルムヘーズ (H) が5%の特性を有する自動車窓貼り用配向積層ポリエステルフィルム。斯かる積層フィルムは、その製造時における染料による汚染が抑制され、自動車の曲面ガラスに貼る際の施工性に優れると共に透明性に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガンビア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BFBF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサオ	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MX	メキシコ	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
BRYS	ベラルーシ	IE	アイルランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IL	イスラエル	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラヴィア
CCFG	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CH	スイス	JP	日本	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KR	韓国	RO	ルーマニア		
CN	中国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア		
CCY	キューバ	LC	セント・ルシア	SD	スーダン		
CCZ	キプロス	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SI	スロベニア		
DK	デンマーク	LS	レソト	SK	スロバキア		
EES	エストニア			SL	シエラ・レオネ		

## 明 細 書

## 自動車窓貼り用配向積層ポリエステルフィルム

## 5 技術分野

本発明は、自動車窓貼り用配向積層ポリエステルフィルムに関するものであり、詳しくは、染料入り中間層を有する自動車窓貼り用配向積層ポリエステルフィルムに関するものである。

## 10 背景技術

近時、自動車窓貼り用途において、染料入り中間層を有する積層ポリエステルフィルムが注目されている。斯かる積層フィルムにおいて、耐熱性の良好な染料を選択しても、染料の有する昇華性のため、フィルム製造時にキャストロール、縦延伸ロール、テンターが汚染される問題がある。

- 15 本発明者は、上記の問題を解決するため、3層以上から成り、中間層は染料染料を含有する層であり、両最外層は染料を含有しない層であり、そして、下記式①～③を同時に満足することを特徴とする自動車窓貼り用配向積層ポリエステルフィルムを提案した（特開平8-230126号公報）。

$$0.02 \leq IB - IA \leq 0.10 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

20  $0.05 \leq dA/dB \leq 0.45 \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$

$$0.05 \leq TA/TB \leq 0.60 \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

（上記式中、IAは中間層を構成するポリエステル組成物の粘度、IBは最外層を構成するポリエステル組成物の粘度、dAは中間層の厚さ（ $\mu m$ ）、dBは最外層の厚さ（ $\mu m$ ）、TAは中間層の可視光線透過率（%）、TBは最外層の可視光線透過

率（％）を表す。）

上記の積層フィルムの間層の厚さは、その実施例において  $10.5 \mu\text{m}/4 \mu\text{m}$  /  $10.5 \mu\text{m}$  と示されている通り、上記の式②に従い、各最外層に比して薄くされている。これは、比較的厚い各最外層によって染料入り中間層をサンドイッチすることにより、染料の昇華を抑制せんとする理由に基づく。

しかしながら、中間層の厚さを薄くする上記の様な思想に基づく積層フィルムの場合は、次の様な問題を含んでいる。すなわち、薄い中間層における、高遮光性のフィルムを得るために必要な染料の濃度が大きくなり、その結果、未溶解の染料の析出によって生じる濁りによりフィルムヘーズが大きくなる。

10 一方、自動車の曲面ガラスに上記の積層フィルムを貼る方法は、短冊状に切った数枚の積層フィルムを貼り合わせる従来法からコストダウン及び見栄えの点で優れる1枚貼りの方法が主流になりつつある。この場合、積層フィルムの自動車窓への貼り合わせ施工時におけるシワの発生を防止する必要がある。また、斯かる積層フィルムは透明性に一層優れることが要求される。

15 しかしながら、上記の公開公報によって提案された積層フィルムは、施工時におけるシワの発生防止や透明性の改良がなされていない。

#### 発明の開示

本発明は、上記実情に鑑みなされたものであり、その目的は、フィルム製造  
20 工程における染料の昇華が抑制され、しかも、自動車の曲面ガラスに貼る際の施工性や透明性に優れた自動車窓貼り用配向積層ポリエステルフィルムを提供することにある。

本発明者は、鋭意検討した結果、特定の層構成によりフィルム製造工程における染料の昇華を抑制でき、特定の性質を有するフィルムに製膜することによ

り施工性および透明性を改良し得るとの知見を得、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、3層以上から成り、染料入り中間層を有し且つ下記式①～⑥を同時に満足することを特徴とする自動車窓貼用配向積層ポリエステルフィルムに存する。

- 5      $CA/CB \leq 0.5$  .....①
- $0.02 \leq DA/DZ \leq 0.8$  .....②
- $1.0 \leq SMD \leq 5.0$  .....③
- $STD \leq 2.0$  .....④
- $0.005 \leq Ra \leq 0.05$  .....⑤
- 10      $H \leq 5$  .....⑥

(上記式中、CAは両側の最外層中の染料濃度(ただし、最外層中の染料濃度が異なる場合は染料濃度の高い方の最外層中の染料濃度；%)、CBは中間層中の染料濃度(ただし、中間層が複数ある場合は両側の最外層を除いた各層の平均値；%)、DAは各最外層の厚さの和( $\mu m$ )、DZは全層の厚さ( $\mu m$ )、SMDは180℃で5分間熱処理時のフィルム縦方向の熱収縮率(%)、STDは180℃で5分間熱処理時のフィルム横方向の熱収縮率(%)、Raはフィルム表面の中心線平均粗さ( $\mu m$ )、Hは全層のフィルムヘーズ(%)を表す。)

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明における積層ポリエステルフィルムは、共押出法により得られたシートを延伸後、必要に応じて熱固定することにより得られる。以下、3層構造のフィルムを例に挙げて説明する。

ポリエステルとしては、芳香族ジカルボン酸またはそのエステルとグリコールとを主たる出発原料として得られるポリエステルが使用され、繰り返し構造単位の80%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレン-2,6-ナフタ

レート単位を有するポリエステルが好ましい。斯かるポリエステルは、他の第三成分を含有していてもよい。

芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸以外に、例えば、イソフタル酸、フタル酸、アジピン酸、セバシン酸、  
5 オキシカルボン酸（例えば、p-オキシエトキシ安息香酸等）等を使用することが出来る。また、グリコール成分としては、エチレングリコール以外に、例えば、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール等の一種または二種以上を使用することが出来る。

10 本発明において、最外層とは露出する2面を構成する層であり、それ以外の層を中間層と呼ぶ。各層のポリエステルの極限粘度（IV）は、通常0.52~0.75、好ましくは0.55~0.70、更に好ましくは0.58~0.67である。IV値が0.52未満の場合は、耐熱性や機械的強度などに優れるフィルムが得難く、また、IV値が0.75を超える場合は、フィルム製造時の押出工程で負荷が大きくなり過ぎて生産  
15 性が低下することがある。

本発明の積層フィルムの全層の厚さは、通常10~50  $\mu$ m、好ましくは25  $\mu$ m前後である。

本発明の積層フィルムにおいて、最外層の染料濃度（CA）と中間層の染料濃度（CB）との比（CA/CB）は0.5以下、好ましくは0.3以下、更に好ましくは  
20 0.1以下、特に好ましくは0.05以下である。CA/CBが0.5を超える場合は、フィルム製造工程で染料が昇華し易くなり製膜ラインを汚染するようになる。

また、本発明の積層フィルムにおいて、各最外層の厚さの和（DA）と全層の厚さ（DZ）との比（DA/DZ）は0.02~0.8、好ましくは0.08~0.6、更に好ましくは0.15~0.5である。DA/DZが0.02未満の場合は、製膜工程中の熱固定処

理の際に中間層中の染料の昇華を十分に抑制できない。また、DA/DZが0.8を超える場合は、中間層が薄くなり、高遮光性のフィルムを得るために必要な染料の含有量が多くなり過ぎる。その結果、未溶解の染料の析出によって生じる濁りによりフィルムヘーズが大きくなり、更に、ポリエステル of 極限粘度が低下し、ポリエステル自体の特性が失われたり、中間層の厚さが不均一となって色斑が生じる。

中間層が含有する染料としては、耐熱性および分散性の点で化学構造的には、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料などが好ましく、染色的には、分散染料や油溶性染料が好適である。これらの染料は、適宜選択し数種混合して使用されるのが一般的であり、ポリエステル中の含有量は0.01~10重量%が好ましい。

本発明の積層フィルムの最外層には、フィルム製造時の巻上げ工程、後述するハードコート層などのコーティング工程の他、自動車窓への貼合せ工程の作業性を向上させるため、不活性微粒子の添加により、表面を粗面化してフィルムに適度な滑り性を付与させることが好ましい。

使用する不活性微粒子の平均粒径は、通常0.5~3.0  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.8~2.0  $\mu\text{m}$ である。平均粒径が0.5  $\mu\text{m}$ 未満の場合は、作業性が劣る傾向があり、平均粒径が3.0  $\mu\text{m}$ を超える場合は、フィルム表面の平面性や透明性が損なわれることがある。不活性微粒子の添加量は、通常0.005~1.0重量%、好ましくは0.01~0.7重量%である。添加量が0.005重量%未満の場合は、フィルムの巻き特性が劣る傾向があり、添加量が1.0重量%を超える場合は、フィルム表面の粗面化の度合いが大きくなり過ぎ、フィルム透明性が損なわれる傾向がある。

不活性微粒子の具体例としては、酸化ケイ素、酸化チタン、ゼオライト、窒化ケイ素、窒化ホウ素、セライト、アルミナ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシ

ウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、リン酸リチウム、リン酸マグネシウム、フッ化リチウム、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、カオリン、タルク、カーボンブラック、窒化ケイ素、窒化ホウ素および特公昭59-5216号公報に記載されている様な架橋高分子微粉

5 体を挙げられる。なお、不活性微粒子は2成分以上を同時に使用してもよい。

ポリエステルに不活性粒子および染料を含有させる方法は、特に限定されないが、重合工程に添加する方法、押出機を使用して粒子および染料を練込みマスターバッチとする方法などが採用される。

本発明の積層フィルムは、実際的には、自動車窓へ貼合せた際に表面側となる最外層にハードコート層を設けて使用される。ハードコート層は、耐スリ傷性などの向上のために各種の分野で利用され、その形成用ポリマーとしては、

10 アクリル系樹脂を代表とする各種の光重合性ポリマー等が知られている。

ところで、ポリエステルフィルムの表面に上記の様なハードコート層を直接に形成した場合は、接着性が劣ることがある。そこで、本発明の積層フィルム

15 においては、ハードコート層に対して易接着性を有する塗布層を設けることが好ましい。塗布層形成剤としては、水溶性または水分散性のポリエステル系組成物、ポリウレタン系組成物、ポリアクリル系組成物、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などが好ましい。

上記の塗布層は、ブロッキング性、耐水性、耐溶剤性および機械的強度改良

20 のため、架橋剤を含有してもよい。架橋剤としては、メチロール化またはアルキロール化した尿素系、メラミン、グアナミン系、アルキルアミド系、ポリアミド系の化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、アジリジン化合物、ブロックイソシアネート化合物、シランカップリング剤、ジアルコールアルミネート系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、過酸化物、熱ま



たは光反応性のビニル化合物、感光性樹脂などが挙げられる。

また、上記の塗布層は、滑り性改良のため、微粒子を含有していてもよい。斯かる微粒子は不活性無機粒子または有機粒子の何れでもよい。不活性無機粒子としては、コロイダルシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、二酸化チタン等が  
5 挙げられ、有機粒子としては、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリビニル系樹脂から得られる微粒子またはこれらの架橋粒子が挙げられる。

また、塗布層を得るための塗布液は、必要に応じ、消泡剤、塗布性改良剤、増粘剤、低分子帯電防止剤、有機系潤滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、染料、顔料などを含有していてもよい。更に、塗布液は、水を主たる媒体とする  
10 場合、水への分散を改良する目的あるいは造膜性能を改良する目的で少量の有機溶剤を含有していてもよい。有機溶剤は、水に溶解する範囲の量で使用する  
ことが好ましい。

有機溶剤としては、例えば、*n*-ブチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチルアルコール、メチルアルコール等の脂肪族ま  
15 たは脂環族アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、*n*-ブチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセルソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール  
誘導体、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸  
アミル等のエステル類、メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類、*N*-メチ  
20 ルピロリドン等のアミド類が挙げられる。これらの有機溶剤は、必要に応じて  
2種以上を併用してもよい。

塗布層の厚さは、乾燥後の厚さとして、通常0.02~0.5  $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.01~0.3  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.03~0.2  $\mu\text{m}$ である。塗布層の厚さが0.5  $\mu\text{m}$ を超える場合は、フィルムが相互にブロッキングし易くなったり、特にフィルム

の高強度化のために塗布延伸フィルムを再延伸する場合、工程中でロールに粘着し易くなることがある。塗布層の厚さが $0.02\ \mu\text{m}$ 未満の場合は、接着性の改良効果が小さくなる傾向がある。

5      なお、塗布剤のフィルムへの塗布性および接着性を改良するため、塗布前にフィルムに化学処理や放電処理を施してもよい。また、塗布層の表面特性を改良するため、塗布層形成後に塗布層面に放電処理を施してもよい。

塗布層の形成方法としては、二軸延伸フィルムの製造時に形成する方法と、二軸延伸後に形成する方法とがあるが、前者の方が好ましい。前者の具体例としては、例えば、未延伸フィルム表面に薄膜形成液を塗布した後、二軸方法に延  
10    伸する方法、または、一軸延伸フィルム表面に薄膜形成液を塗布した後、直角方向に更に延伸する方法が挙げられる。これらを併用する方法も好適である。

塗布する方法としては、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアードクターコーター等を使用することが出来る。

本発明の積層フィルムは、自動車の曲面ガラスに貼る際の施工性を改良する  
15    ため、フィルム縦方向の熱収縮率 (SMD) が $1.0\sim 5.0\%$ 、フィルム横方向の熱収縮率 (STD) が $2.0\%$ 以下と規定される。好ましいSMDは $1.5\sim 4.0\%$ 、好ましいSTDは $1.5\%$ 以下である。SMDが $1.5\%$ 未満の場合および $5.0\%$ を超える場合は、何れも、自動車の曲面ガラスに積層フィルムを貼る際にシワが発生する。STDが $2.0\%$ を超える場合は、寸法安定性が悪くなり、自動車の曲面ガラスに積層フ  
20    ルムを貼る際にフィルムとガラスとの間に隙間が生じる。

本発明の積層フィルムは、透明性を改良するため、フィルム表面のRa (中心線平均粗さ) が $0.005\sim 0.05\ \mu\text{m}$ 、フィルムヘーズ (H) が $5\%$ 以下と規定される。好ましいRaは $0.01\sim 0.04\ \mu\text{m}$ 、好ましいHは $4\%$ 以下、更に好ましいHは $2\%$ 以下である。Raが $0.05\ \mu\text{m}$ 未満の場合は、製膜工程でフィルム表面に

キズが入ったり、巻きずれを起こし、また、Raが $0.05\ \mu\text{m}$ を超える場合は、フィルム表面の粗面化の度合いが大きくなり過ぎ、フィルムの透明性が損なわれる。Hが5%を超える場合は不透明感が強くなる。

本発明の積層フィルムは例えば次の様な方法で製造することが出来る。

- 5      先ず、所定量の染料が配合されたポリエステル（中間層用）と必要に応じて所定量の不活性粒子が配合されたポリエステル（最外層用）とを各々別の熔融押出装置に供給し、各ポリエステルの融点以上の温度に加熱して熔融する。

- 次いで、押出口金内においてポリエステルの層流状で積層させてスリット状のダイから押出し、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になる様に  
10      急冷して固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。この場合、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高めてシートの平面性を向上させるため、は静電印加密着法および／または液体塗布密着法が好ましく採用される。

- 次いで、2軸方向に上記のシートを延伸してフィルム化する。この際、縦方向に $70\sim 145^{\circ}\text{C}$ で2～6倍に延伸した後、横方向に $90\sim 160^{\circ}\text{C}$ で2～6倍延伸を行  
15      い、 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ で1～600秒間熱処理を行うことが好ましい。更に、熱処理の最高温度ゾーン及び／又は熱処理出口のクーリングゾーンにおいて、縦方向および／または横方向に0.1～20%弛緩することが好ましい。また、必要に応じ、再縦延伸、再横延伸を付加することも可能である。

- 20      発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り本発明の技術分野における通常の変更をすることが出来る。なお、物性測定法を以下に示す。

#### (1) 粘度 (IV)

フェノール/テトラクロルエタン=1/1（重量比）の混合溶媒100mlにポリマー1gを溶解し、30℃で測定した。

## (2) フィルム各層の厚さ

エポキシ樹脂にてフィルム小片を固定し、ミクロトームで切断し、透過型電子顕微鏡写真にてフィルムの断面を観察した。フィルム表面とほぼ平行な2本の明暗によって界面が観察される。その2本の界面とフィルム表面までの距離を10枚の写真から測定し、平均値を積層厚さとした。

## (3) 平均粒径

遠心沈降式粒度分布測定装置（（株）島津製作所製「SA-CP3型」）を使用し、ストークスの抵抗則に基づく沈降法によって粒子の大きさを測定した。測定により得られた粒子の等価球形分布における積算（体積基準）50%の値を平均粒径とした。

## (4) 熱収縮率（SMD、STD）

熱風循環炉（田葉井製作所製）を使用し、厚さ25 μmの無張力状態のフィルムを180℃の雰囲気中で5分間熱処理し、フィルム縦方向（SMD）及び横方向（STD）の熱処理前後の長さを測定し、下記式にて計算し、5本の試料についての平均値で表した。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (l_0 - l_1) / l_0 \times 100$$

（上記式中、 $l_0$ は熱処理前のサンプル長さ（mm）、 $l_1$ は熱処理後のサンプル長さ（mm）を表す。）なお、 $l_0$ が $l_1$ よりも小さくなる場合（膨張の場合）は－（マイナス）で表した。

## (5) 中心線平均粗さ（Ra）

表面粗さ測定機（（株）小坂研究所製「SE-3F」）を使用し、JIS-B0601準じ、フィルム表面の中心線平均粗さ（Ra）を求めた。なお、触針の先端半径は

2  $\mu$  m、荷重は30mgとし、カットオフ値は0.08mmとした。

(6) フィルムヘーズ

積分球式濁度計（日本電色工業社製「NDH-300A」）を使用し、JIS-K7105に準じ、フィルムの濁度を測定した。

5 (7) 色斑

JIS-A5759に準じ、フィルムの幅方向に10cm間隔で可視光線透過率を10点測定し、下記の基準に従って色斑を判定した。

○ :  $T_v(\text{min}) / T_v(\text{max}) \leq 2\%$

× :  $T_v(\text{min}) / T_v(\text{max}) > 2\%$

10 (ただし、測定値中の可視光線透過率の最小値を  $T_v(\text{min})$ 、最大値を  $T_v(\text{max})$  と定義する。)

(8) 施工性

自動車の曲面ガラスにフィルムを貼った際のシワおよび周囲の隙間の状態を観察し、下記の基準で施工性を評価した。

15 ○ : シワがなく、周囲の隙間も均一の場合

× : シワが入ったり、周囲の隙間も不均一の場合

(9) ハードコート (HC) 層との接着性

15 20 先ず、フィルム表面に下記の組成のハードコート剤を #20 バレーで塗布し、90℃で1分間乾燥して溶剤を除去した後、高圧水銀灯により、出力120w/cm、照射距離15cm、移動速度10m/分の条件下で乾燥して9  $\mu$  mのハードコート層を形成した。次いで、ハードコート層に1インチ幅で碁盤目が100個になる様にクロスカットを入れ、90度引き出し法でピールテストを行い（引張り速度：2インチ/分）、下記の基準で接着性を評価した。

○：基盤目の剥離 $\leq$ 5個

△：5<基盤目の剥離<20個

×：基盤目の剥離 $\leq$ 20個

<ハードコート剤の組成>

5	アクリル系樹脂（大日精化工業（株）製「セイカビーム EXY-26（S）」）	30重量部
	メチルエチルケトン	35重量部
	トルエン	35重量部

<ポリエステル（A）の製造>

10     テレフタル酸ジメチル100重量部、エチレングリコール60重量部、触媒としての酢酸マグネシウム・4水塩0.09重量部を反応器に採り、反応開始温度を150℃とし、メタノールの留去と共に徐々に反応温度を上昇させ、3時間後に230℃とした。4時間後、実質的にエステル交換反応を終了した。この反応混合物にエチルアシッドフォスフェート0.04重量部、三酸化アンチモン0.04重量部、平均  
15     粒径1.85  $\mu$ mのシリカ粒子0.05重量部を加え、4時間重縮合反応を行った。すなわち、温度は230℃から徐々に昇温して280℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ最終的には0.3mmHgとした。反応開始後、4時間経過した時点で反応を停止し、窒素加圧下にポリマーを吐出させた。得られたポリエステルの粘度は0.65であった。

20     <ポリエステル（B）及びポリエステル（B1）の製造>

      ポリエステル（A）の製造において、平均粒径1.85  $\mu$ mのシリカ粒子0.05重量部を加えず、重縮合反応を3時間15分に変更した以外は、ポリエステル（A）の場合と同様の方法で粘度0.53のポリエステル（B）を得た。225℃で-0.3mmHgの条件下で15時間ポリエステル（B）の固相重合を行い、粘度0.78のポリエ

テル (B1) を得た。

< ポリエステル (C) の製造 >

ベント式二軸押出機を使用し、乾燥した 100 重量部のポリエステル (B1) に赤色染料 (三菱化学社製「ダイアレジンレッド HS」) 0.4 重量部、青色染料 (三菱化学社製「ブルー H3G」) 0.8 重量部および黄色染料 (三菱化学社製「イエロー F」) 0.3 重量部を熔融混練して粘度 0.61 のポリエステル (C) を得た。

< ポリエステル (D) の製造 >

ポリエステル (A) の製造において、平均粒径  $1.85 \mu\text{m}$  のシリカ粒子 0.05 重量部の代わりに平均粒径  $3.24 \mu\text{m}$  のシリカ粒子 0.05 重量部を使用した以外は、ポリエステル (A) の場合と同様の方法でポリエステル (D) を得た。

< ポリエステル (E) の製造 >

ポリエステル (A) の製造において、平均粒径  $1.85 \mu\text{m}$  のシリカ粒子 0.05 重量部の代わりに平均粒径  $1.85 \mu\text{m}$  のシリカ粒子 0.2 重量部を使用した以外は、ポリエステル (A) の場合と同様の方法でポリエステル (E) を得た。

15 実施例 1

180℃で4時間乾燥したポリエステル (C) を 285℃に設定したメインの単軸押出機に供給し、ポリエステル (A) 285℃に設定したサブのベント付2軸押出機に供給した。ポリエステル (C) の表裏2層 (最外層) に位置する様にポリエステル (A) を分配させてシート状に押出し、静電印加冷却法により、表面温度 30℃の回転冷却ドラム上で急冷固化させて厚さ  $342 \mu\text{m}$  の非晶質シートを得た。次いで、上記の非晶質シートを縦方向に 83℃で 3.6 倍、横方向に 90℃で 3.8 倍延伸し、225℃で 3 秒間熱処理した後、185℃で 2 秒間 5 % の弛緩処理し、 $3 \mu\text{m}/19 \mu\text{m}/3 \mu\text{m}$  の厚さ構成で全層厚さ  $25 \mu\text{m}$  の二軸配向フィルムを得た。

実施例 2

実施例1において、縦方向に83℃で3.6倍延伸した後、その片面にポリウレタン系樹脂（大日本インク社製「ハイドランAP-40」）65重量部、ポリエステル系樹脂（大日本インク社製「ファインテックスES-670」）20重量部、メラミン系架橋剤（大日本インキ社製「ベッカミンJ-101」）10重量部、コロイダルシリカ（日産化学工業社製「スノーテックスYL」）5重量部から成る水性塗料を乾燥後の塗布厚さが0.1  $\mu\text{m}$ になる様に塗布し、横方向に93℃で3.8倍延伸する以外は、実施例1と同様の方法で片面に二軸延伸フィルムを得た。

#### 比較例1

実施例1において、ポリエステル（A）の代わりにポリエステル（A）33重量部とポリエステル（C）67重量部との混合ポリエステルを使用し、285℃に設定したサブの押出機に供給した以外は、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

#### 比較例2

実施例1において、各層の厚さを0.1  $\mu\text{m}$ /24.8  $\mu\text{m}$ /0.1  $\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

#### 比較例3

実施例1において、各層の厚さを11  $\mu\text{m}$ /3  $\mu\text{m}$ /11  $\mu\text{m}$ に変更した以外は、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

#### 比較例4

実施例1において、横延伸後、240℃で3秒間熱処理し、185℃で2秒間12%の弛緩処理を施した以外は、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

#### 比較例5

実施例1において、横延伸後、210℃で3秒間熱処理し、185℃で2秒間12%の弛緩処理を施した以外は、実施例1と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。



## 比較例 6

実施例 1 において、225℃で 3 秒間熱処理を施した後、弛緩処理を省略した以外は、実施例 1 と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

## 比較例 7

- 5 実施例 1 において、ポリエステル (A) の代わりにポリエステル (D) を使用し、285℃に設定したサブの押出機に供給した以外は、実施例 1 と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

## 比較例 8

- 10 実施例 1 において、ポリエステル (A) の代わりにポリエステル (E) を使用し、285℃に設定したサブの押出機に供給した以外は、実施例 1 と同様の方法で二軸延伸フィルムを得た。

以上、得られた二軸延伸ポリエステルフィルムの特性をまとめて以下の表 1 に示す。

表 1

	CA/ CB	DA/ DB	SMD	STD	Ra	H	テーパー 汚染	色斑	施工性	HC層との 接着性	総合 評価
実施例 1	0	0.24	3.5	-0.7	0.023	1.5	○	○	○	△	○
実施例 2	0	0.24	3.5	-0.6	0.024	1.6	○	○	○	○	◎
比較例 1	0.7	0.24	3.4	-0.6	0.022	1.6	×	○	○	△	×
比較例 2	0	0.01	3.2	-0.6	0.031	0.9	×	○	○	△	×
比較例 3	0	0.88	3.4	-0.7	0.021	3.5	○	×	○	△	×
比較例 4	0	0.24	0.5	-0.7	0.022	1.6	○	○	×	△	×
比較例 5	0	0.24	7.5	-0.3	0.023	1.6	○	○	×	△	×
比較例 6	0	0.24	2.3	-4.0	0.023	1.5	○	○	×	△	×
比較例 7	0	0.24	3.4	-0.6	0.056	3.8	○	○	○	△	×
比較例 8	0	0.24	3.5	-0.6	0.034	6.7	○	○	○	△	×

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、染料入り中間層を有する自動車窓貼用配向積層ポリエス  
 テルフィルムであって、その製造時における染料による汚染が抑制され、自動  
 車の曲面ガラスに貼る際の施工性に優れると共に透明性に優れた上記の積層フ  
 ィルムが提供される。

## 請 求 の 範 囲

1. 3層以上から成り、染料入り中間層を有し且つ下記式①～⑥を同時に満足することを特徴とする自動車窓貼用配向積層ポリエステルフィルム。

- 5       $CA/CB \leq 0.5$  .....①
- $0.02 \leq DA/DZ \leq 0.8$  .....②
- $1.0 \leq SMD \leq 5.0$  .....③
- $STD \leq 2.0$  .....④
- $0.005 \leq Ra \leq 0.05$  .....⑤
- 10      $H \leq 5$  .....⑥

(上記式中、CAは両側の最外層中の染料濃度(ただし、最外層中の染料濃度が異なる場合は染料濃度の高い方の最外層中の染料濃度；%)、CBは中間層中の染料濃度(ただし、中間層が複数ある場合は両側の最外層を除いた各層の平均値；%)、DAは各最外層の厚さの和( $\mu m$ )、DZは全層の厚さ( $\mu m$ )、SMDは180℃で5

15 分間熱処理時のフィルム縦方向の熱収縮率(%)、STDは180℃で5分間熱処理時のフィルム横方向の熱収縮率(%)、Raはフィルム表面の中心線平均粗さ( $\mu m$ )、Hは全層のフィルムヘーズ(%)を表す。)

2. 式②における $DA/DZ$ が0.08～0.6である請求の範囲1に記載のフィルム。
3. 式②における $DA/DZ$ が0.15～0.5である請求の範囲1に記載のフィルム。
- 20 4. 一方の最外層の表面に塗布層とハードコート層とを順次に設けて成り、塗布層がハードコート層に対して易接着性を有する塗布層である請求の範囲1～3の何れかに記載のフィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04397

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl <sup>6</sup> B32B27/36, B60J1/00-3/06 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl <sup>6</sup> B32B27/36, B60J1/00-3/06, B32B7/00-7/14 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Jitsuyo Shinan Toroku Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1998 Koho 1997 - 1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1998 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 08-230126, A (Diafoil Hoechst Co., Ltd.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claims (Family: none)</td> <td>1 - 4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 3001731, Z1 (K.K. Shinsei), June 29, 1994 (29. 06. 94), Claims (Family: none)</td> <td>1 - 4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 01-141735, A (Central Glass Co., Ltd.), June 2, 1989 (02. 06. 89), Claims (Family: none)</td> <td>1 - 4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 07-219131, A (Teijin Ltd.), August 18, 1995 (18. 08. 95), Claims (Family: none)</td> <td>1 - 4</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP, 08-230126, A (Diafoil Hoechst Co., Ltd.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claims (Family: none)	1 - 4	A	JP, 3001731, Z1 (K.K. Shinsei), June 29, 1994 (29. 06. 94), Claims (Family: none)	1 - 4	A	JP, 01-141735, A (Central Glass Co., Ltd.), June 2, 1989 (02. 06. 89), Claims (Family: none)	1 - 4	A	JP, 07-219131, A (Teijin Ltd.), August 18, 1995 (18. 08. 95), Claims (Family: none)	1 - 4
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	JP, 08-230126, A (Diafoil Hoechst Co., Ltd.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claims (Family: none)	1 - 4															
A	JP, 3001731, Z1 (K.K. Shinsei), June 29, 1994 (29. 06. 94), Claims (Family: none)	1 - 4															
A	JP, 01-141735, A (Central Glass Co., Ltd.), June 2, 1989 (02. 06. 89), Claims (Family: none)	1 - 4															
A	JP, 07-219131, A (Teijin Ltd.), August 18, 1995 (18. 08. 95), Claims (Family: none)	1 - 4															
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search January 23, 1998 (23. 01. 98)		Date of mailing of the international search report February 10, 1998 (10. 02. 98)															
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.															

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP97/04397

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>°</sup> B32B27/36, B60J1/00-3/06

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

IntCl<sup>°</sup> B32B27/36, B60J1/00-3/06,  
B32B7/00-7/14

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-1998

日本国登録実用新案公報 1994-1998

日本国実用新案登録公報 1997-1998

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 08-230126, A (ダイアホイルヘキスト株式会社) 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 3001731, Z1 (株式会社新星) 29. 6月. 1994 (29. 06. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 01-141735, A (セントラル硝子株式会社) 2. 6月. 1989 (02. 06. 89), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 07-219131, A (帝人株式会社) 18. 8月. 1995 (18. 08. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

23. 01. 98

## 国際調査報告の発送日

10.02.98

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

増山 剛

印

4F 9732

電話番号 03-3581-1101 内線 3430